

528,178

PCT 17 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. März 2005 (10.03.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/021631 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/52,  
C08L 33/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004088

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. April 2004 (17.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 35 578.2 31. Juli 2003 (31.07.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ITTMANN, Günther  
[DE/DE]; Waldstrasse 15, 64283 Groß-Umstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THERMOSTABILIZER FOR PLASTICS

(54) Bezeichnung: THERMOSTABILISATOR FÜR KUNSTSTOFFE

(57) Abstract: The akylamino salt of monoalkyl- or dialkyl-substituted phosphoric acid can be used as a thermostabilizer in poly-  
mers.

(57) Zusammenfassung: Das Alkylaminosalz der mono- oder dialkylsubstituierten Phosphorsäure kann als Thermostabilisator in  
Polymerisaten eingesetzt werden.



WO 2005/021631 A1

## **Thermostabilisator für Kunststoffe**

### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Thermostabilisatoren Für Kunststoffe, insbesondere Thermostabilisatoren für transparente Kunststoffe, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA).

### **Stand der Technik**

Es ist bekannt, Kunststoffplatten durch Polymerisation geeigneter Monomere und/oder Monomermischungen, die auch vorpolymerisiert als Sirupe vorliegen können, in Kammern mit Wänden aus Glasplatten, z.B. Floatglas, herzustellen.

Üblicherweise bilden die Glasplatten den Boden und die Decke der Kammer, die auf der Seite durch geeignete Mittel, wie beispielsweise Kederschnüre oder Bänder aus gegenüber dem Monomeren beständigen Material abgedichtet werden.

Die Produkte werden unter dem Namen Plexiglas®GS von der Röhm GmbH & Co. KG in den Handel gebracht.

### **Stand der Technik**

Thermostabilisatoren sind bekannt. So werden beispielsweise Organo-Zinnverbindungen oder Bleiverbindungen zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt. Die Organozinnverbindungen binden den bei der thermischen Zersetzung sich bildenden Chlorwasserstoff. Nachteilig an den

Oganozinverbindungen ist ihre Toxizität. Ferner können substituierte Harnstoffe oder Epoxyverbindungen eingesetzt werden. (Saechtling: Kunststoff Taschenbuch, 26. Ausgabe, Carl-Hanser-Verlag (1995), S. 575). Der thermische Abbau von PMMA kann durch Zusätze geringer Mengen von p-Methoxyphenyl, ethacrylamid oder Diphenylmethacrylamid verringert werden. (Kunststoff-Handbuch, Bd. IX, S. 398, Carl-Hanser-Verlag, 1975).

JP 62089756 (Mitsubishi Rayon) beschreibt einen PMMA-Typ, der mit Natriumdodecylphosphat, Dinatriummonooctadecylphosphat und mit Dinatriummono-(3,6-dioxyoctadecyl)phosphat stabilisiert wird.

Nachteile des Standes der Technik

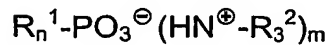
Einige der als Thermostabilisatoren verwendeten Substanzen sind säurelabil und können daher nicht in Monomerrezepturen verwendet werden, die saure Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure enthalten.

Aufgabe und Lösung

Es bestand also die Aufgabe, einen inneren Thermostabilisator zu finden, der ohne den Lösungsvermittler Benzylalkohol und seine Nachteile auskommt und der sich auch in säurehaltigen Monomerverbindungen einsetzen lässt.

## Lösung

Es wurde gefunden, dass eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei gilt:

$$n = 1 \text{ oder } 2$$

$$m = 2 \text{ oder } 1 \text{ und } n + m = 3$$

Im Fall von  $m = 1$  ist das Anion einfach negativ geladen. Im Fall von  $m = 2$  ist das Anion zweifach negativ geladen.

$R^1$  = Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl

$R^2$  = Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl oder Butyl,

eingesetzt in Mengen von 0,001 – 0,5 Gew.-% in einer polymerisierbaren Monomermischung, eine gute thermostabilisierende Wirkung zeigt.

Als polymerisierbare Monomermischung kommen Methylmethacrylat und mit MMA copolymerisierbare Monomere in Betracht.

Polymerisierbare Monomermischungen sind tert. Zusammensetzungen, die ethylenisch ungesättigte Monomere und/oder vorpolymerisierte Monomere (Sirupe) aufweisen. Bevorzugt weisen diese Zusammensetzungen Monomere oder Sirupe auf, die zur Herstellung sogenannter organischer Gläser oder Kunstgläser geeignet sind.

Zu den oben erwähnten ethylenisch ungesättigten Monomeren, die in den polymerisierbaren Monomermischungen enthalten sein können, gehören u. a. Vinylester, Ester der Acrylsäure, beispielsweise Methyl- und Ethylacrylat, Ester der Methacrylsäure, beispielsweise Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Ethylhexylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z.B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole, Vinyl- und Isopropenylether, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid, und Diene, wie beispielsweise 1,3-Butadien und Divinylbenzol, bevorzugt sind Acrylester, Methacrylsäureester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, halogensubstituierte Styrole, Vinylether, Isopropenylether und Diene, ganz besonders bevorzugt ist Methylmethacrylat.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnen sich dadurch aus, dass man als polymerisierbare Masse ein (Meth)acrylat-haltiges Harz mit der Zusammensetzung

(Meth)acrylat (A)	20 - 99,9 Gew.-%,
Comonomere (B)	0,0 - 79,9 Gew.-%,
in (A) oder (B) lösliche Polymere (C)	0 - 70,0 Gew.-%

und bezogen auf 100 Teile der oben genannten Komponenten:

Initiatoren	0,01 - 5 Gew.-Teile
-------------	---------------------

sowie weitere übliche

Verarbeitungshilfsmittel	0 - 10 Gew.-Teile
--------------------------	-------------------

einsetzt.

(Meth)acrylat bezeichnet Acryl- und/ Methacrylverbindungen, wie diese beispielsweise zuvor genannt wurden.

Comonomere sind Verbindungen, die mit (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem die oben genannten Monomere, die kein (Meth)acrylat sind. Polymere, die gelöst in der polymerisierbaren Masse enthalten sein können, sind beispielsweise Polymerisate oder Mischpolymerisate der o.g. monomeren Bestandteile. Initiatoren und Verarbeitungshilfsmittel werden nachfolgend beschrieben.

Die oben genannten Monomere können auch als Mischungen sowie in vorpolymerisierter Form, als sogenannte Sirupe, eingesetzt werden.

Alle oben genannten Monomere sind kommerziell erhältlich. Sie können aber auch auf jede dem Fachmann bekannte Art hergestellt werden.

Die polymerisierbaren Massen können die üblichen Zusätze enthalten.

Beispielhaft seien folgende Zusatzstoffe genannt: Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische

Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Die Zusatzstoffe werden in üblicher Menge, d. h., bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, eingesetzt. Ist die Menge größer als 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, so können Eigenschaften der polymerisierbaren Masse, wie beispielsweise die Verarbeitbarkeit, gestört werden.

Erfindungsgemäß wird die polymerisierbare Masse in eine Form gegossen, die zumindest teilweise eine Innenoberfläche aus anorganischem Glas aufweist.

Unter Form sind alle Formen zu verstehen, die üblicherweise verwendet werden. Diese Form kann aus verschiedenen Teilen zusammengesetzt sein, wobei ein Teil der Form eine Glasoberfläche aufweist. Der Begriff „zumindest teilweise“ sagt aus, dass der Anteil der Glasoberfläche, bezogen auf die gesamte innere Oberfläche der Form zumindest 10%, vorzugsweise mehr als 30% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80% beträgt.

Eine bevorzugte Form umfasst beispielsweise zwei Glasplatten, eine Deckenplatte und eine Bodenplatte, die an den Seiten mit geeigneten Maßnahmen abgedichtet und getrennt werden, wie z. B. Bändern oder Kederschnüren. Die Glasplatten können beispielsweise mit Metallklammern zusammen gehalten werden und weisen beispielsweise eine Fläche von 2 m \* 3 m und eine Dicke von ca. 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12 mm auf. Des weiteren sind auch sogenannte Mehrfachkammern, insbesondere Doppelkammern, bekannt, die einen schichtweisen Aufbau haben, wobei die mittleren Glasplatten auf beiden Seiten mit der polymerisierbaren Masse Kontakt haben.

Anorganische Gläser für die Formmaterialien umfassen insbesondere abgekühlte Schmelzen, die beispielsweise Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), Calciumoxid

(CaO), Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) mit z.T. größeren Mengen von Bortrioxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Bleioxid ( $\text{PbO}$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Bariumoxid ( $\text{BaO}$ ), Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O}$ ) u.a. Zusätze enthalten können.

Nach dem Füllen der Form wird die polymerisierbare Masse unter Erhalt eines Formkörpers polymerisiert. Unter Polymerisation sind hierbei alle in der Fachwelt bekannten Verfahren zu verstehen, die in Masse erfolgen, wie etwa die Substanzpolymerisation, welche beispielhaft in Houben-Weyl, Band E20, Teil 2 (1987), S. 1145ff. beschrieben ist.

Die Polymerisation kann radikalisch sowie ionisch erfolgen, wobei die radikalische Polymerisation bevorzugt ist. Sie kann thermisch, durch Strahlen und durch Initiatoren erfolgen, wobei vorzugsweise Initiatoren verwendet werden, die Radikale bilden. Die jeweiligen Bedingungen der Polymerisation hängen von den gewählten Monomeren und dem Initiatorsystem ab und sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN bzw. 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumylperoxid, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten



Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Nach Erhalt des Formkörpers wird dieser entformt, d.h. er wird aus der Form genommen. Dieser Vorgang ist von der verwendeten Form abhängig und an sich in der Fachwelt bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass das Umsetzungsprodukt beispielsweise aus einem Gemisch aus Mono-(30-35 Gew.-%) und Di-(65-70 Gew.-%) nonylphosphat mit Triethylamin, eingesetzt als reines Produkt, eine thermostabilisierende Wirkung auf den Kunststoffformkörper zeigt. Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Produkt säurestabil, diese Eigenschaft erlaubt seine Verwendung in Rezepturen, die saure Komponenten, wie z. B. Methacrylsäure, Acrylsäure oder Stearinsäure enthalten. Die HALS-Produkte (hindered amine light stabilizers), wie beispielsweise Tinvin 770 (Ciba) sind säurelabil. Der Ansatz wird trübe.

Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung als Thermostabilisator

Die erfindungsgemäße Verbindung eignet sich als Thermostabilisator von Polymeren, insbesondere von PMMA.

Als weitere, mit der erfindungsgemäßen Verbindung thermostabilisierbare Polymere, seien genannt: Polycarbonat (PC), PET, PE, Polystyrol (PS) usw. Sie wird dabei in Mengen von 0,0001 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, bevorzugt in Mengen von 0,00055 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,001 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer eingesetzt.

## Beispiele

### 1. Herstellung des erfindungsgemäßen Produkts

1.600 g des Gemisches aus Mono-(30-35 Gew.-%) und Di-(65-70 Gew.-%) nonylphosphat (Zelec® UN, Hersteller: DU PONT) werden in einem Reaktionskolben vorgelegt und 492,3 g Triethylamin wird unter Rühren zugetropft. Bei dieser exothermen Reaktion wird eine Temperatur von  $>50^{\circ}\text{C}$  erreicht. Nach dem Zutropfen wird noch 30 Min. weitergerührt. Man erhält ein klares, leicht gelbstichiges Reaktionsprodukt.

### 2. Herstellung eines Methylmethacrylat (MMA)-PMMA-Sirups

MMA wird mit 0,07 Gew.-% Bis(4-tert.-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat versetzt und unter Rühren gelöst. 50 % der Lösung werden unter Rühren auf ca.  $90^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die anderen 50 % der Lösung werden zu der erwärmten Lösung in der Art zulaufen gelassen, dass eine Temperatur von  $93^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wird. Danach werden noch ca. 2-3 Min. nachreagieren lassen und danach der MMA-PMMA-Sirup auf Raumtemperatur schnell abgekühlt. Der Polymeranteil des Sirups beträgt ca. 20 % und dieser hat ein Molekulargewicht von ca. 170.000.

2. Einfluß des erfindungsgemäßen Produkts auf das Temperverhalten (30 Min. bei  $200^{\circ}$ ) des damit hergestellten Acrylglases: (Visuelle Beurteilung).

Beispiel 1: Visuell keine Veränderung erkennbar

Beispiel 2: Sehr unruhige Oberflächen - auf beiden Seiten sehr große oberflächliche Blasenbildung.

## Beispiele für die Verwendung des erfindungsgemäßen Produkts als Thermostabilisator

### Beispiel 1

Mit 2 Silikatglasscheiben der Abmessung 40 x 50 cm und einer 3,6 mm dicken PVC-Rundschnur wird eine Kammer gebaut, die mit Metallklammern zusammengehalten wird. In den Innenraum dieser Kammer wird folgender Polymerisationsansatz gefüllt:

0,05 Gew.-%      erfindungsgemäße Verbindung der Formel I, wobei  
gilt:     $n = 2$   
          $m = 1$   
          $R^1 = \text{Methyl}$   
          $R^2 = \text{Ethyl}$

0,08 Gew.-% 2,2-Azobis-(isobutyronitril)  
99,87 Gew.-% MMA-PMMA-Sirup

Die Zusätze werden unter Rühren im MMA-PMMA-Sirup gelöst. Nachdem die Kammer verschlossen ist, wird die Polymerisation in einem Wasserbecken 17 h bei 45° C durchgeführt. Danach werden die Metallklammern und die Rundschnur entfernt und die Kammern 3 h bei 115° im Temperschrank auspolymerisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Glasscheiben entfernt und die Entformung der Acrylglasscheibe von den Glasscheiben beurteilt.

**Beispiel 2:**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit Zusatz von 0,10 % der erfindungsgemäßen Verbindung.

Mit 2 Silikatglasscheiben der Abmessung 40 x 50 cm und einer 3,6 mm dicken PVC-Rundschnur wird eine Kammer gebaut, die mit Metallklammern zusammengehalten wird. In den Innenraum dieser Kammer wird folgender Polymerisationsansatz gefüllt:

0,05 Gew.-%      erfindungsgemäße Verbindung der Formel I, wobei  
gilt:       $n = 2$

$m = 1$

$R^1 = \text{Methyl}$

$R^2 = \text{Ethyl}$

0,08 Gew.-% 2,2-Azobis-(isobutyronitril)

99,87 Gew.-% MMA-PMMA-Sirup

Die Zusätze werden unter Rühren im MMA-PMMA-Sirup gelöst. Nachdem die Kammer verschlossen ist, wird die Polymerisation in einem Wasserbecken 17 h bei 45° C durchgeführt. Danach werden die Metallklammern und die Rundschnur entfernt und die Kammern 3 h bei 115° im Temperschrank auspolymerisiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Glasscheiben entfernt.

**Beispiel 3:**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindung.

**Ergebnis:**

Einfluß des erfindungsgemäßen Produkts auf das Temperverhalten (30 Min. bei 200° C) des damit hergestellten Acrylglasses: (Visuelle Beurteilung).

Messung der Thermostabilität (Gewichtsverlust) nach DIN ISO 11358:

Beispiel	Td (2 % Gewichtsverlust) in ° C
1	281
2	280
3	209

Die Beispiele zeigen eine deutliche Erhöhung der Temperatur, bei der ein 2%-iger Gewichtsverlust der Probe eingetreten ist.

## Patentansprüche

### 1. Verwendung der Verbindung



als Thermostabilisator bei der Gusspolymerisation von Methylmethacrylat-Mischungen, wobei gilt:

$R^1$  = Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl

$R^2$  = Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl

$n$  = 1 oder 2

$m$  = 2 oder 1

2. Verwendung der Verbindung der Formel I in Mengen von 0,001 – 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der polymerisierbaren Monomeren oder der Monomermischung, als Thermostabilisator.

3. Kunststoffformkörper, hergestellt unter Verwendung einer Verbindung der Formel I.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/004088A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08K5/52 C08L33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0112, no. 97 (C-448), 25 September 1987 (1987-09-25) & JP 62 089756 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 24 April 1987 (1987-04-24) cited in the application abstract -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2004

Date of mailing of the international search report

09/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

International Application No  
PCT/EP2004/004088

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/004088

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08K5/52 C08L33/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0112, Nr. 97 (C-448), 25. September 1987 (1987-09-25) & JP 62 089756 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 24. April 1987 (1987-04-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

Internationales Aktienzeichen  
PCT/EP2004/004088

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 62089756 A	24-04-1987	JP 2021592 C	19-02-1996
		JP 7059658 B	28-06-1995